Ueber das System Aluminium-Kalzium-Silizium

INAUGURAL DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde,

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu

Berlin

von

Gilbert E. Doan

aus

Lansdale, Pa., U.S.A.

Tag der Promotion:

Tag der Promotion:25.2.1927

Referenten:

Herr Professor Dr. M. Bodenstein

Herr Professor Dr. A. Stock

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

peritektischen Reaktion in der in Abb. 5 wiedergegebenen Weise an.

An Hand des Raumschaubildes (Abb. 5), das nach den Schnittdiagrammen gezeichnet wurde, lassen sich die Erstarrungsvorgänge verfolgen. Eine Schmelze von der Zusammensetzung a scheidet beim Auftreffen auf die Fläche AFGA des Beginns der Kristallisation im Punkte a einem ungesättigten ternären α-Mischkristall g aus, dessen Zusammensetzung bei sehr langsamer Abkühlung auf der solidus-Fläche ADEA liegt. Die Abkühlungskurve zeigt bei der Temperatur des Punktes a die erste Verzögerung. Mit sinkender Temperatur ändern der Mischkristall und die Schmelze während der Kristallisation ihre Zusammensetzung auf Kristallisationsbahnen unbekannter Gestalt, die in Abb. 5 durch die Kurven g b und a c angedeutet sind. g b braucht mit a c nicht in einer Ebene zu liegen. Hat der ternäre α-Mischkristall die Konzentration und Temperatur des Punktes b auf der Raumkurve DE, so ist er mit der Schmelze c, der Raumkurve FG im Gleichgewicht.

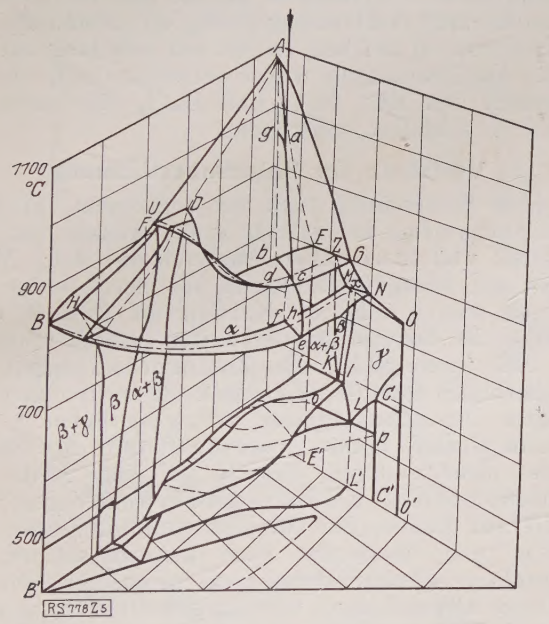


Abb. 5. Raumschaubild des Systems Cu-Sn-Zn.

Der Mischkristall b und die Schmelze c reagieren nun miteinander unter Bildung des kupferärmeren ternären β-Mischkristalls d der Raumkurve UZ, entsprechend den peritektischen Reaktionen in den beiden Zweistoffsystemen. Die Abkühlungskurve zeigt bei den Temperaturen der peritektischen Fläche FDEGF eine haltepunktartige Verzögerung. Die Zeitdauer dieser Verzögerung ist für eine Schmelze von der Zusammensetzung d am größten und wird für Schmelzen von der Zusammensetzung b und c Null. Aus Schmelzen, die kupferärmer sind als die Punkte der Raumkurve FG scheidet sich primär kein ternäres α-Mischkristall mehr aus. Die Schmelzen des Gebietes F'G'M'H'F' (Abb. 3) erstarren in einem Intervall, während die noch kupferärmeren Schmelzen entsprechend der peritektischen Fläche BHMNB (Abb. 5) ganz analog den Schmelzen der peritektischen Fläche FDEGF erstarren. d f und c e sind hier die Kristallisationsbahnen auf der solidus- und liquidus-Fläche. Die von den dystektischen Horizontalen i k l und o L p im Cu-Sn System ausgehenden Reaktionsflächen (Abb. 5) sind die Ursache von Verzögerungen auf den Abkühlungskurven bei Temperaturen zwischen 600 und 500°. Die Legierungen des Feldes E'L'n'm' (Abb. 4) haben zwei, die zinkreicheren nur einen thermischen Effekt.

Besonderes Gewicht wurde darauf gelegt, festzustellen, wie sich die α-Grenzkurve, die wichtigste Kurve der Kupferecke, durch Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit verschiebt. Die Kurve P'V' (Abb. 4) gibt die Grenze für eine Abkühlungsgeschwindigkeit von im Mittel 1° C für 2,5 sec. an. Durch 6stündiges Glühen bei 760° C und nachfolgendes Erkalten im Ofen verschiebt sich die Grenze des α-Mischkristallgebietes nach P'E'. Zwischen diesen beiden Kurven liegen alle möglichen Übergänge. Je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit werden also Gußstücke derselben Zusammensetzung ganz verschiedene Mengen an eingelagertem Eutektoid besitzen. Mit abnehmendem Kupfergehalt nimmt außerdem die Menge des Eutektoids schnell zu. Im Gleichgewicht wird die α-Grenzkurve noch weiter als P' E' nach kupferärmeren Konzentrationen verschoben sein. Nach Festlegung der Sättigungsgrenzen des α (Cu-Zn) Mischkristalls von R. Genders und G. L. Bailey [16]) und des α (Cu-Sn) Mischkristalles von D. Stockdale [11]) wird die Gleichgewichtskurve vermutlich eine ziemlich geradlinige Verbindung zwischen 61% Cu, 39% Zn und 84% Cu, 16% Sn sein. Die in Abb. 4 eingezeichneten Punkte 4, 5, 8, 9, 10 sind die Zustandspunkte der nach ihrem Zinngehalt bezeichneten Rotgußlegierungen des Normblattes.

Der von Hudson-Jones [12]) ausgearbeitete Teil fügt sich gut in das Dreistoffsystem ein. Wesentlich war die Feststellung, daß die γ (Cu-Zn)-Kristallart und die δ (Cu-Sn)-Kristallart keine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Die Konstitutionsverhältnisse erfahren dadurch eine weitere Verwicklung gegenüber den von Hoyt angenommenen. Auf die Deutung der beiden Wärmeeffekte im festen Zustande im Felde E' C' n' m' (Abb. 4) und des Überganges zu dem einen Wärmeeffekt in dem Gebiet Q' m' n' T' kann hier im einzelnen nicht eingegangen werden. Aus dem Raumschaubild (Abb. 5), dürfte diese Deutung wenigstens qualitativ hervorgehen. Die in Abb. 4 eingezeichneten, gestrichelten Konoden (Geraden, welche die im Gleichgewicht befindlichen Phasen miteinander verbinden) geben des weiteren ein Bild davon, wie sich Tammann-Hansen die Beteiligung der verschiedenen Kristallarten am Aufbau der Legierungen denken.

Was wir bis heute von dem Zustandsschaubild der kupferreichen Cu-Sn-Zn-Legierungen wissen, ist nur ein Überblick über die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge. Besonders die Umwandlungsvorgänge nach beendeter Erstarrung werden, anknüpfend an die neueren Arbeiten von Isihara [10]) und Stockdale [11]) über das Cu-Sn-Schaubild noch eines weiteren Studiums bedürfen und dürften vom Standpunkt des Wissenschaftlers und des Praktikers manches Beachtenswerte und Wichtige enthalten.

[RS 778a]

Eingegangen im September 1926.

[16]) Journ. Inst. of Met. Bd. 33 (1925) S. 213.

Über das System Aluminium-Kalzium-Silizium.

Von G. Doan, Lansdale, U. S. A.

Mitteilung 80 aus dem Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule, Berlin. — Prüfung der Möglichkeit, durch Kalzium und Silizium — ähnlich wie durch Magnesium und Silizium — das Aluminum zu veredeln. Reaktionen im Dreistoffsystem Al-Ca-Si. Herausbrennen des Kalziums in der Schmelze. Verhalten von $CaSi_2$. Unterkühlungserscheinungen. Zusammenfassung.

Einleitung.

Die wichtigste Gruppe der Aluminiumlegierungen ist gekennzeichnet durch die Eigenschaft, allmählich härter zu werden nach einer bestimmten Wärmebehandlung. Wie D. Hanson und M. L. V. Gayler[1]) gezeigt haben, rufen Silizium und Magnesium, und zwar in Form der Verbindung Mg_2Si in Aluminium diese Veredelungserscheinungen hervor. Es ist denkbar, daß Silizium auch mit anderen Elementen ähnlich wie das Magnesium diese Erscheinung hervorrufen könnte. Das System Al-Ca-Si wurde deshalb hier untersucht, um die Kenntnis dieses Gebiets zu erweitern und dadurch ein neues Rüstzeug in der Forschung nach weiteren veredelungsfähigen Aluminiumlegierungen zu schaffen.

Das Kalzium ist dem Magnesium nahe verwandt, wie Zahlentalel 1 zeigt.

Zahlentafel 1. Charakteristische Eigenschaften von Mg, Ca, Li usw.

Elemente	Silizide	Atom-Gew.	Ordnungszahl	Wertigkeit	Schmelzpunkt	Atom-Vol.	Verb. Mol. Vol.	Verb. Mol. Gew.
Mg	Mg_2Si	24,3	12	1	1100	13	38	76,9
Ca	$CaSi_2$				1020			96,6
	CaSi	40,07	20	2	1230	26		68,3
	Ca_2Si				910			108,4
Li	Li_6Si_2	6,94	3	1	600?	13		98,2
Sr	$SrSi_2$?	87,6	38	2		35		143,9
Ba	$BaSi_2$?							194
	Ba_2Si?	137,4	56	2		38		303
Na		23,0	11	1		24		
K	K_2Si?	39,1	19	1		45		106,5

J. D. Grogan[2]) hat die Veredelungseigenschaften der aluminiumreichen Legierungen des Aluminiums mit $CaSi_2$ und mit Ca untersucht. Er fand keine merklichen Veredelungserscheinungen. Dagegen geben deutsche Patente an, daß sie diese Eigenschaften aufweisen. Die Schmelzkurven dieser Reihen und die weiteren Gebiete des Raummodells hat er nicht festgestellt.

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurde mir ein neuer Aufsatz von W. Kroll[3]) bekannt, in dem er vom rein praktischen Standpunkt aus die Frage untersucht, ob das Magnesium in bezug auf Veredelungseigenschaften durch andere Elemente ersetzbar sei. Die wissenschaftliche Seite der Frage, d. h. ob die Silizide anderer Elemente außer Mg gleichfalls unzersetzt in Aluminium auftreten können, hat er als außerhalb des Rahmens seiner Untersuchung liegend betrachtet.

Daß es noch andere Verbindungen des Kalziums mit Silizium außer dem $CaSi_2$ gibt, hat schon Le Chatelier[4]) gezeigt. Ehe diese Untersuchung beendet war, hatten Wöhler und Schliephake[5]) die Verbindungen CaSi und Ca_2Si festgestellt. Es wäre nun möglich gewesen, daß eine dieser Verbindungen Veredelungseigenschaften in Aluminium hervorrufen könnte, obgleich die Verbindung $CaSi_2$ nach Grogan keine veredelnde Wirkung ausübt. Weiter sollten die physikalisch-chemischen Gleichgewichtsbedingungen des Dreistoffsystems Al-Ca-Si räumlich festgestellt und vervollkommnet werden.

[1]) Journal Inst. Metals Bd. 26 (1921), S. 321.
[2]) Aeronautical Research Committee Report Nr. 832 (1922).
[3]) Metall und Erz, Bd. 23 (1926), S. 225.
[4]) Bull. Soc. Chem., Bd. 17 (1897), S. 793.
[5]) Z. f. anorgan. Chem., Bd. 151 (1926), S. 1.

Materialien.

Handelsübliches Aluminium mit 0,48% Si, 0,35% Fe, handelsübliches „Silumin" mit 13,17% Si, 0,6% Fe wurden gebraucht. Das metallische Kalzium[5a]) enthielt 98,5% Ca. Eine Kalzium-Aluminium-Vorlegierung wurde zuerst hergestellt und in bestimmten Mengen den Siluminschmelzen zugegeben. Dieses Verfahren ist vorteilhafter als die Zugabe der hochschmelzenden Verbindung $CaSi_2$ zu geschmolzenem Aluminium, in welchem es sich nur sehr langsam auflöst. Als Schutzdecke wurde entweder $CaCl_2$ oder ein Gemisch von KCl, NaCl und $BaCl_2$, das unterhalb 600 ° C schmilzt, verwendet.

Verfahren der Kalziumbestimmung.

Die Erforschung auch nur von einem Teil eines Dreistoffsystems bringt eine große Anzahl von chemischen und thermischen Analysen mit sich. Wenn einer der Bestandteile leicht aus der Lösung verbrennt, wie es z. B. mit Kalzium der Fall ist, dann werden die Schwierigkeiten weiter vermehrt, und es ist fast unmöglich, die Zusammensetzungen der wesentlichen Punkte des Dreiecks zu treffen oder eine frühere Zusammensetzung zu wiederholen. Aus diesem Grunde konnte man die Punkte des Schaubildes nicht so legen, daß sie auf einer Reihe von Schnitten parallel der Basis des Dreiecks liegen, auch nicht auf Linien, die von der Aluminiumecke ausgehen, und überhaupt nach keinem solchen gewünschten Schnitt. Wenn auch infolge der Schmelzverluste Abweichungen von der gewollten Zusammensetzung unvermeidbar waren, so war es doch möglich, die gültigen Teilschnitte festzustellen, weil die Abweichungen verhältnismäßig gering waren. Mit Hilfe dieser Teilschnitte und der Zweistoffgrenzsysteme konnte alsdann das Raummodell aufgebaut werden.

Der Verlust des Kalziums während der thermischen Analysen verursachte eine kleine Ungenauigkeit, war aber zu klein, wie die thermischen Kurven zeigen, den Umriß des Schaubildes wesentlich zu ändern. Allerdings entsprechen die Erhitzungskurven den chemischen Analysen besser als die vorher aufgenommenen Abkühlungskurven.

Die Bestimmung des Kalziums in diesen Proben machte zuerst große Schwierigkeiten. Versuche, die pulverisierten Legierungen in Säuren zu lösen, gaben lauter kleine Explosionen unter Bildung von wenigen weißen Fäden in der Luft oberhalb der Schmelze. Der Rückstand nach Behandlung mit NaOH gab gleichfalls diese Verpuffungen. Eine vollkommene Lösung wurde erst erreicht durch Aufschließen mit NaOH und Na_2O_2. Das Silizium wurde dann nach dem gewöhnlichen Verfahren bestimmt und es wurde ver-

[5a]) Das Kalzium wurde mir von der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

sucht, das Aluminium als $Al(OH)_3$ vom Kalzium durch Zusatz von NH_4OH zu trennen. Kalzium fiel aber teilweise mit dem Aluminium zusammen aus, so daß die Trennung wiederholt werden mußte, um alles Kalzium vom Aluminium zu trennen. Dann wurde dem heißen ammoniakalischen Filtrat etwas Ammoniumoxalat zugegeben und stehen gelassen. Das Kalzium wurde zuerst als CaO gewogen, aber später titrimetrisch mit Permanganat bestimmt.

Zur Überprüfung wurden die pulverisierten Legierungen allmählich in Königswasser, das etwas Brom und Schwefelsäure enthielt, aufgelöst. Das Brom sollte die entwickelten Gase, wie SiH_4 usw. oxydieren und die Explosionen verhindern. Dann wurde die Lösung bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen eingedampft und vom Silizium getrennt. Der Lösung wurde NaOH zugegeben, bis alles Aluminium in Lösung ging. Das Ferrihydroxyd mit dem Kalziumhydroxyd (das fast vollkommen unlöslich ist in NaOH) wurden dann abfiltriert, in HCl gelöst und das Kalzium als Oxalat gefällt. Dieses Verfahren hat P. G. Ward [6]), National Physical Laboratory, für erfolgreicher gehalten als andere

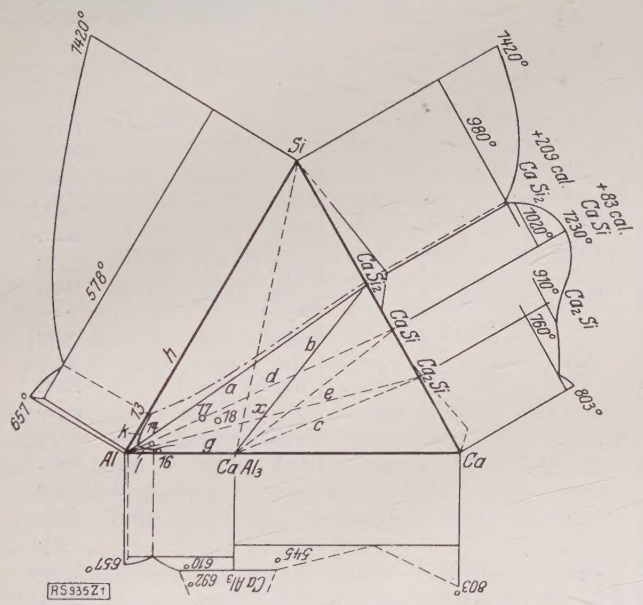


Abb. 1. Theoretische Aufteilung des Systems Al-Ca-Si nach dem Klärkreuzverfahren.

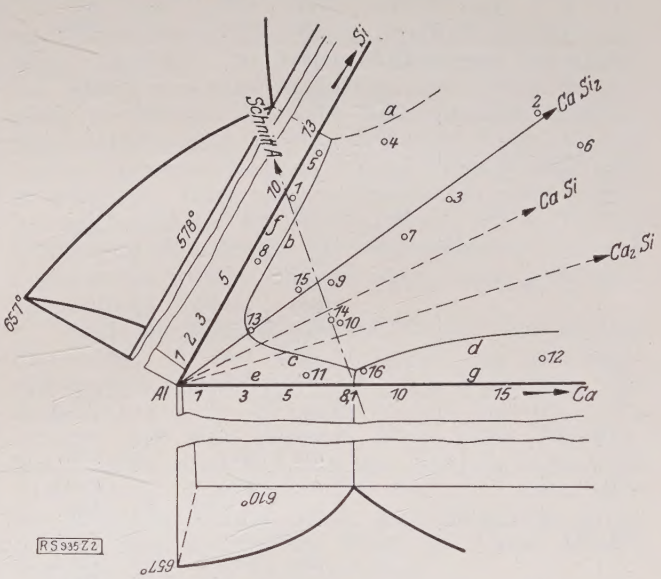


Abb. 2. Teilschaubild (Al-Ecke) des Systems Al-Ca-Si. Lage der Proben.

Verfahren. Es gab fast vollkommene Übereinstimmung mit dem früher erwähnten Verfahren, wie Zahlentafel 2 zeigt.

Zahlentafel 2.

Probe	X_2	X_1a	G_2	G_3
Verfahren I	22,04	17,34	5,40	3,12
„ II	21,97	17,25	5,40	3,12

Ergebnisse.

Von besonderer Wichtigkeit in einem chemischen System dritter Ordnung sind die Fragen: „Welche Reaktionen sind möglich" und „Welche treten tatsächlich auf?", oder nach der graphischen Darstellung: „Welche Teilschnitte des Schaubildes sind möglich" und „Welche gelten in Wirklichkeit?". Abb. 1 zeigt in gestrichelten Linien die mögliche Aufteilung des Systems und in voll ausgezogenen Linien die Systeme, die wirklich unter Gleichgewichtsbedingungen bei Zimmertemperatur existenzfähig sind. Abb. 2 gibt die Lage der Proben in der Al-Ecke des Dreistoffschaubildes Al-Ca-Si wieder (vergl. auch Zahlentafel 3).

Das Klärkreuz-Verfahren von Prof. Guertler wurde wie folgt angewandt:

Wo zwei mögliche Linien sich kreuzen, wie z. B. e und b in Abb. 1, wird eine dem Schnittpunkt entsprechende Schmelze hergestellt. Zeigt diese Probe, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, die Bestandteile der Linie b, d. h. $CaSi_2$ und $CaAl_3$, dann wissen wir, daß diese Linie b gilt. Zeigt die Probe dagegen die Bestandteile der Linie e (Al und Ca_2Si) und nicht $CaSi_2$ und $CaAl_3$, dann gilt Linie e, und b muß wegfallen. Fällt die Zusammensetzung nicht genau auf den Punkt x, sondern liegt sie etwas außerhalb dieses Punktes, dann können drei Bestandteile unter dem Mikroskop auftreten. Zum Beispiel zeigt Punkt 18 in Abb. 1 mikroskopisch drei Bestandteile, $CaSi_2$, $CaAl_3$ und Al. Wir ersehen daraus, daß die Linie b, die das System $CaSi_2$-$CaAl_3$ darstellt, einem tatsächlichen Teilschnitt entspricht. Alle Linien, die b kreuzen, fallen sofort weg (es wird dabei angenommen, daß keine Dreistoff-Verbindungen auftreten), weil die betr. Bestandteile sich sofort in $CaSi_2$ und $CaAl_3$ umsetzen würden.

Wenn die Linien b und a gelten, dann haben wir ein „quasi-ternäres" System a-b-g aus $CaSi_2$-$CaAl_3$-Al. Abb. 3 zeigt dunkle primäre Kristalle von $CaSi_2$,

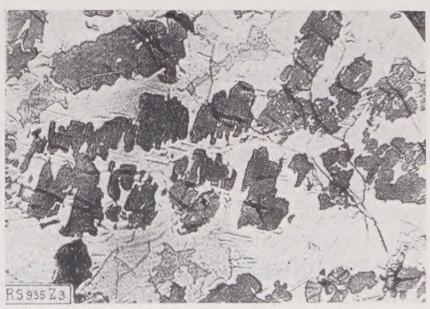


Abb. 3. Probe X_1. Dunkle Kristalle von $CaSi_2$, Grundmasse $CaAl_3$ und Inseln von Al. Mit HCl geätzt. 66 × vergr. (Im Original 100 ×.)

eine hellere Grundmasse von $CaAl_3$ und mehrere Inseln von Al in einer mittleren Farbe, ein typisches Beispiel dieses Systems a-b-g. Es zeigt uns, daß bei Zugabe von Silizium zu Ca-Al-Legierungen folgende Reaktion stattfindet:

$$CaAl_3 + 2\ Si = CaSi_2 + 3\ Al.$$

[6]) P. G. Ward, persönliche Mitteilung.

Zahlentafel 3. Zusammensetzung und Lage der Proben. Thermische Werte.

Probe	Ca %	Si %	Abkühlung Knick	Heizung Knick	Schaubild Punkt	Schliff
B_3 1			632 570			
B_3 2			629 599 571	579		
B_3 3	0,5	9,6	600 577		1	Al Eut.
C_1 1			847 635 618			
C_1 2			628 567			
C_1 3	9,5	14,1	699 615 567		2	$CaSi_2$ Al Eut.
C_1 4	7,6	9,8	837 — 630	— — 643	3	$CaSi_2$ $CaAl_3$ Eut.
C_1 5	3,2	12,6	820 609 562	— 621 604?	4	$CaSi_2$ Al Eut.
C_3 1	1,0±	13,0±	584			
C_3 2	< 1,0	13,0±	583			
C_3 3	< 1,0	13,0±	585			
C_3 5	2 ±	13,0±	581			
C_3 6	0,5	12,0	576	578	5	Al Eut.
D_1 1	>12,3	>12,4	802 781 609			
D_1 2	>12,3	>12,4	838 658? 608	— — 608		
D_1 3	12,3	12,4	849 630? 611	— — 611	6	$CaSi_2$ — Eut.
D_2		0	610	610		$CaAl_3$ Eut.
D_3 1	> 4,4	7,9	777 622 613	— 622 —	7	$CaSi_2$ $CaAl_3$ Eut.

Probe	Ca %	Si %	Abkühlung Knick	Heizung Knick	Schaubild Knick	Schliff
D_3 2	4,4	5,3	658 628 607?	— 638 —	9	$CaSi_2$ $CaAl_3$ Eut.
D_3 3	> 0,5		730 636 630?	— 636 610		
D_3 5	0,5	6,4	— 621 578	— 620 569?	8	— Al Eut.
D_4	> 5,8	> 3,2	609	613		$CaAl_3$ Al Eut.
D_5	5,8	3,2	703 622 603?	703? — 606	10	$CaSi_2$ $CaAl_3$ Eut.
E_1	5,6	0,5			11	Al Eut.
E	16,0	1,0			12	$CaAl_3$ Eut.
E 1	8,1	0,74	767? 686 617	727 — 613	16	$CaAl_3$ — Eut.
E_2	4 ±	0,5±				Al Eut.
E_3	1,7	2,9			13	$CaSi_2$ Eut.
G_1	20,0±	0,5±				$CaAl_3$ Eut.
G_2	5,4	3,3	768 635 631?	— 639 —	14	$CaSi_2$ Eut. —
G_3	3,1	4,9	782 640 627?	— 650 637	15	$CaSi_2$ Al Eut.
X_1			870? 730 622	845? 744 636		$CaSi_2$ $CaAl_3$ Eut.
X_1—a	17,3	13,9			17	$CaSi_2$ $CaAl_3$ Eut.
X_2	22,04	12,3			18	$CaSi_2$ $CaAl_3$ Eut.

Ferner zersetzen sich CaSi und Ca_2Si mit Al unter Bildung von $CaAl_3$ nach folgenden Gleichungen:

$$2\ CaSi + 3\ Al = CaAl_3 + CaSi_2$$

und $$2\ Ca_2Si + 9\ Al = 3\ CaAl_3 + CaSi_2.$$

Wäre Linie d ein wirklich bestehendes System, dann müßte Punkt 17 (Abb. 1), der gerade auf dieser Linie liegt, nur zwei Bestandteile zeigen. Abb. 5 zeigt das Gefüge dieser Probe. Es sind drei Bestandteile deutlich zu erkennen, primäre Kristalle von $CaSi_2$, dunkle Nadeln von $CaAl_3$ und eine Grundmasse aus Aluminium. Obgleich die Zusammensetzung nach der Analyse genau auf dem Schnitt Al-CaSi lag, war das Gefüge nicht binär, sondern ternär.

Die Mischungslücke im flüssigen Zustand, die Donski [7]) angibt, war in keinem Fall zu beobachten. Auch bei 16% Ca und nur 1,3% Si sowie bei 22% Ca und 12,3% Si ist sie wahrscheinlich schon geschlossen. Der von $CaAl_3$ ausgehende Hügel des Raummodells muß sehr steil sein, wenn die Lücke überhaupt vorhanden ist.

[7]) Z. f. anorg. Chem., Bd. 57 (1908), S. 203.

Längeres Halten im flüssigen Zustande von Probe X_1 verursachte ein Ausbrennen von Kalzium (Abb. 4, Probe X_2). Man sieht im Schliff einen eckigen primären Kristall von $CaSi_2$, ferner in überwiegender Menge eine Grundmasse von $CaAl_3$ als binäres Eutektikum mit $CaSi_2$ und schließlich ein ternäres Eutektikum, das zum größten Teil aus Aluminium besteht. Noch längeres Glühen ergab die Probe X_1a (Abb. 5), wo der Verlust an Kalzium an der Abnahme der $CaAl_3$-Nadeln zu erkennen ist. Abb. 6 zeigt das binäre Eutektikum noch klarer. Abb. 7 zeigt Probe E, die nur $CaAl_3$ und Aluminium enthält.

Zur Vereinfachung sind die einzelnen Phasen dieses Systems durch Formeln angegeben, als ob sie reine Verbindungen oder Elemente wären. Sie können jedoch ein anderes Element in Lösung halten, z. B. können primäre Kristalle von Aluminium andere Bestandteile unter Mischkristallbildung aufnehmen. Sie werden trotzdem als „Aluminiumkristalle" bezeichnet. Ebenso könnte die Verbindung $CaAl_3$ etwas Si oder $CaSi_2$ in Lösung aufnehmen usw. Solange sie noch als besondere Kristallindividuen der betr. Kristallart anzusehen sind, z. B. bezüglich ihres Verhaltens

Abb. 4.
Probe X_2.
Ausbrennen von Kalzium durch längeres Glühen. Eckiger primärer Kristall $CaSi_2$, Grundmasse $CaAl_3$ mit $CaSi_2$ und Al. Mit NaOH geätzt. 66× vergr. (100×).

Abb. 5.
Probe X_1a.
Noch längeres Glühen wie in Abb. 4. Abnahme der $CaAl_3$-Nadeln. Mit NaOH geätzt. 66× vergr. (100×.)

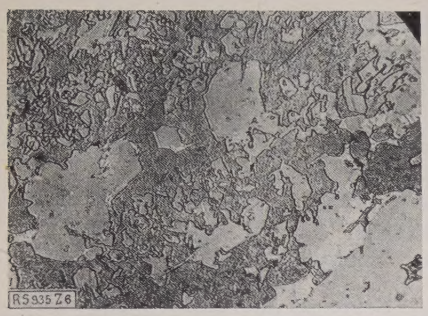
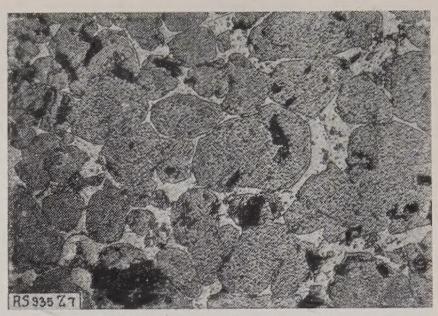


Abb. 6
wie Abb. 4.
Das Zweistoff-Eutektikum tritt klarer hervor,

Abb. 7.
Probe E, nur $CaAl_3$ und Al enthaltend. Mit NaOH geätzt. 66× vergr. (100×).



gegen Ätzmittel, werden sie mit der betr. Formel bezeichnet.

Die Identität von Al und $CaAl_3$ war nach einem einleitenden Studium der Ca-Al-Legierungen nicht schwer zu bestimmen. Dagegen war es schwieriger, die Kalziumsilizidkristalle eindeutig zu erkennen. Nach Wöhler und Schliephake[8]) sollte $CaSi_2$ mit verdünnter Salzsäure kein selbstentzündliches Gas geben, sondern ein gelbes Pulver. Nach Kautsky[9]) gibt $CaSi_2$ ein selbstentzündliches Gas und ein gelbes Pulver nach der Gleichung:

$$CaSi_2 + 2\ HCl + H_2O = Si_2H_2O + CaCl_2 + H_2.$$

Dagegen sollte nach Wöhler und Schliephake nur CaSi ein selbstentzündliches Gas geben. Die von mir untersuchten Proben zeigten fast alle ein selbstentzündliches Gas mit verdünnter Salzsäure, sogar, wenn die betr. Legierung genau auf der Linie $CaSi_2$-Al lag.

Nimmt man einige Kristalle des $CaSi_2$ aus der Aluminiumgrundmasse heraus und läßt sie in verdünnte Salzsäure fallen, beginnt sofort die Entwicklung eines selbstentzündlichen Gases unter Feuererscheinungen und Verpuffungen. Diese Erscheinungen verschwinden allmählich und es bleibt nur eine ruhige Gasentwicklung. Bringt man dieselben Kristalle in eine frische Salzsäurelösung, so treten keine neuen Explosionen auf, auch nicht beim Kochen der Säure. Zerbricht man die Kristalle, so daß neue Flächen mit der Säure in Berührung kommen, so fangen die Explosionen von neuem an.

Es wäre nach der Ostwald'schen Stufenregel zu erwarten, daß der weniger beständige Bestandteil primär aus der Schmelze kristallisiert. Infolgedessen müßte aus einer Zusammensetzung zwischen CaSi und $CaSi_2$ primär CaSi kristallisieren. Dieses wird sich später mit der siliziumreichen Schmelze unter Bildung von $CaSi_2$ peritektisch umsetzen, was allerdings aus dem Schaubild von Wöhler[8]) nicht klar zu ersehen ist. Umhüllung konnte leicht die Reaktion blockieren und etwas von beiden Siliziden bei Zimmertemperatur bestehen lassen. Um vollkommenenes Gleichgewicht zu erreichen, wurden die Proben 40 st dicht unterhalb des Schmelzpunktes geglüht. Nach dem Glühen war der explosive Bestandteil noch vorhanden, und zwar in unverminderter Menge. Es wäre vielleicht auch möglich, durch Abschrecken das unbeständige CaSi in allen Linien in gewissen Mengen auch bei Zimmertemperatur zu erhalten. Unter diesen Umständen wäre jedoch eine nachträgliche Wärmebehandlung, wie sie für die Veredelung erforderlich ist, ausgeschlossen. Solche Legierungen würden deshalb auch keine praktische Verwendung haben.

Auch mit Hilfe von Ätzmitteln war kein zweiter Bestandteil in den $CaSi_2$-Kristallen zu erkennen. 15stündiges Ätzen mit verdünnter Essigsäure, das nach Tamaru[10]) CaSi sehr schnell angreift, $CaSi_2$ dagegen nur sehr langsam, blieb ohne Wirkung. NaOH sollte nach Wöhler und Schliephake CaSi sehr schnell angreifen. Die von mir untersuchten Kristalle wurden auch nach längerem Ätzen fast gar nicht angegriffen. Es ist daher klar, daß die Kristalle nicht aus CaSi bestehen.

Das verschiedene Verhalten der verschiedenen Kristallflächen des $CaSi_2$ gegen HCl, das Kautsky und Herzberg[11]) gefunden haben, war bei meinen Arbeiten in keinem Fall zu beobachten.

Die Bildungswärme von $CaSi_2$ beträgt nach Wöhler und Müller[12]) 209 Kcal, von CaSi 83 Kcal, also weniger als die Hälfte. Das erstere bildet sich auch bei einer niedrigeren Temperatur, was zu erwarten ist. Um CaSi darzustellen, muß man fein gepulvertes Ca und Si auf eine hohe Temperatur erhitzen und in Wasser abschrecken, sonst bekommt man $CaSi_2$. Daraus folgt, daß $CaSi_2$ bei Zimmertemperatur und in Gegenwart eines großen Aluminiumüberschusses deutlich stabiler sein wird. Der Nernst'sche Wärmesatz

$$\log K = -\frac{Q}{4{,}571 \cdot T} + \Sigma\, \nu \cdot 1{,}75 \log T + \Sigma\, \nu C$$

hilft uns hier nicht, weil $\Sigma\, \nu = 0$ ist.

Sobald ein Überschuß von Ca über die zur Bildung von $CaSi_2$ erforderliche Menge hinaus vorhanden ist, d. h. sobald man die Linie a in der Rich-

[8]) Z. f. anorg. Chem., Bd. 117 (1921), S. 209.
[9]) Vergl. unter 5.
[10]) Z. f. anorg. Chem., Bd. 62 (1909), S. 81.
[11]) Z. f. anorg. Chem., Bd. 147 (1925), S. 85.
[12]) Z. f. anorg. Chem., Bd. 120 (1922), S. 49.

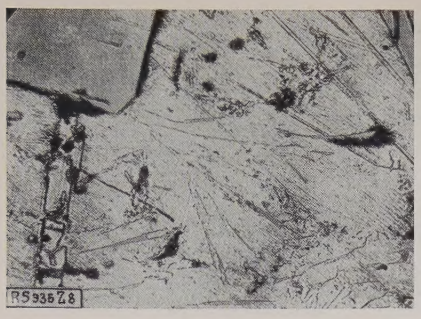


Abb. 8. $CaAl_3$-Kristalle im Gefüge des Systems Al-Ca-Si. Probe C_1 : 4. Mit NaOH geätzt. 66× vergr. (100×).

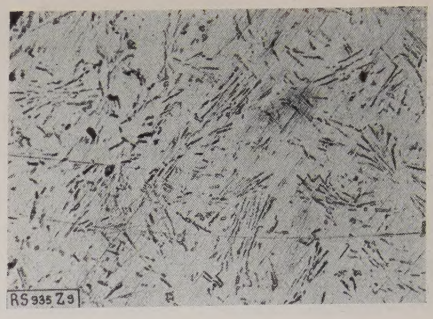


Abb. 9. Eutektikum von $CaSi_2$ und Al. Probe E_3. Mit NaOH geätzt. 66× vergr. (100×).

tung nach Ca überschreitet, treten $CaAl_3$-Kristalle im Gefüge auf. (Siehe Punkt 3, Abb. 3 und Abb. 2.) Abb. 8 zeigt zwei Nadeln von $CaAl_3$, die etwas kleiner sind als die $CaSi_2$-Kristalle, in deren Nähe sie liegen. Die $CaSi_2$-Kristalle sind vor dem Ätzen silberfarbig im Tageslicht, graugelblich unter dem Mikroskop. Poliert man sie mit Wasser und Tonerde, so werden sie blaugrau. Halbstündiges Ätzen mit kalter verdünnter Essigsäure hat keine merkliche Wirkung. Kocht man die Säure, so bekommt man eine schnelle Gasentwicklung, und zwar meist ohne Explosion.

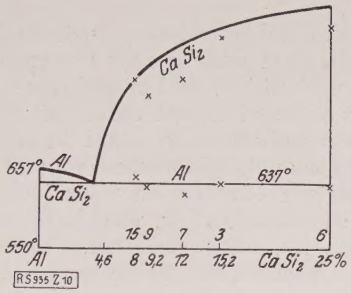


Abb. 10. Zustandschaubild Al-$CaSi_2$.

Die Verbindung $CaSi_2$ bildet mit Aluminium eine eutektische Reihe, deren eutektische Zusammensetzung etwas weniger als 4,6% $CaSi_2$ beträgt. Dieses Eutektikum (Abb. 9) schmilzt bei ungefähr 637 ° C, wie Abb. 10 zeigt. Das Schaubild ist unregelmäßig, weil die einzelnen Schmelzen infolge unvermeidlichen Abbrandes fast immer einen kleinen Überschuß entweder an Kalzium oder Silizium enthalten, so daß die Punkte immer etwas von der Linie abweichen.

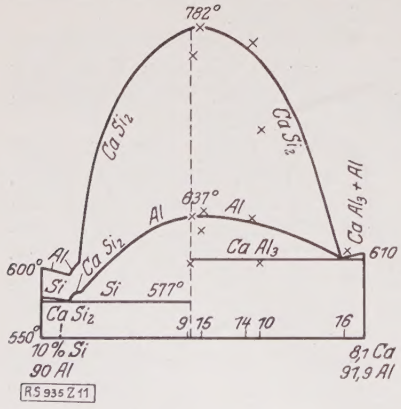


Abb. 11. Einfluß von überschüssigem Ca und Si auf eine 8 %ige Ca-Si_2-Legierung.

Dieser kleine Überschuß erniedrigt stark die Schmelzpunkte der quasi-binären Legierungen. Abb. 11 zeigt den Einfluß von überschüssigem Kalzium und Silizium auf eine 8%ige $CaSi_2$-Legierung, die zwischen den Punkten 15 und 9 auf dem Schnitt A (Abb. 2) liegt. In diesem Teil des Dreiecks entspricht $CaSi_2$ einem starken Maximum der Schmelzfläche, d. h. einem sehr wenig dissoziierten Molekül von $CaSi_2$ beim Schmelzen. Wäre eine beträchtliche Menge von Ca- und Si-Ionen aus dem dissoziierten $CaSi_2$-Molekül vorhanden, so würde das Maximum ohne weiteren Zusatz von Kalzium und Silizium flacher sein. Das trifft auch zu, weil wir bei 782 ° C noch weit unterhalb der Dissoziationstemperatur des reinen $CaSi_2$ sind, die bei 1020 ° C liegt. Die Löslichkeit des $CaSi_2$ in flüssigem Aluminium wird jedenfalls stark erhöht durch Zusatz von Kalzium oder Silizium.

Ein Zusatz von Kalzium zu dem technisch wichtigen Silumin-Eutektikum bei etwa 13% Si erniedrigt fast gar nicht den Schmelzpunkt der Zweistofflegierung bei 578 ° C. Es nimmt etwas mehr als 0,5%, aber weniger als 3,2% Ca in fester Lösung auf. Weitere Zusätze erscheinen als wachsende Mengen von $CaSi_2$ im Gefüge.

Gleichfalls rufen Zusätze von Silizium zum Ca-Al-Eutektikum bei 610 ° C fast gar keine Erniedrigung hervor. Bis 1% Si wird durch das binäre Eutektikum unter Bildung eines ternären Eutektikums fast gleicher Schmelztemperatur aufgenommen. Wahrscheinlich sind diese Zusätze in der flüssigen Phase der Schmelze nicht sehr löslich, was auch nach ihrer geringen Löslichkeit im festen reinen Aluminium zu

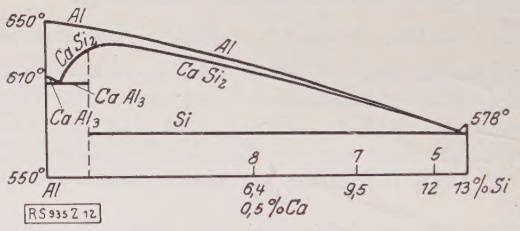


Abb. 12. Einfluß von Kalzium auf Aluminium-Silizium.

erwarten ist. Bei 3,2% Si ist schon etwa $CaSi_2$ bemerkbar. Abb. 12 läßt den Einfluß eines konstanten Zusatzes von 0,5% Ca zu der technisch wichtigen Reihe Aluminium-Silizium erkennen. Bei 0% Si zeigt das Gefüge primäres Aluminium bei ungefähr 650 ° C und das $CaAl_3$-Aluminium-Eutektikum bei 610 ° C. Mit wachsendem Siliziumgehalt erscheint mehr und mehr sekundäres $CaSi_2$ bei der Temperatur der Sättigungsgrenze oder Eutektikalen b-c. Sobald man die Linie a (Abb. 1) überschreitet, verschwindet alles $CaAl_3$ nach der Gleichung

$$CaAl_3 + 2\ Si = CaSi_2 + 3\ Al$$

und bei weiterer Zunahme des Siliziumgehalts sinkt die Schmelztemperatur der Legierungen bis zu ungefähr 13% Si.

Der Teilschnitt b (Abb. 1) stellt das System $CaSi_2$-$CaAl_3$ dar, das gleichfalls eutektisch ist, wie aus dem Kleingefüge Abb. 6 zu ersehen ist. Durch Herausziehen der Eutektikalen von Punkt 16 kann man die Zusammensetzung dieses Eutektikums zu 10 bis 15% $CaAl_3$ schätzen. Das Raummodell zeigt, daß diese Eutektikale das erwähnte Eutektikum wahrscheinlich bei 610 bis 630 ° C treffen würde.

Wie früher erwähnt, ist es möglich, CaSi-Kristalle im Dreieck a-b-g zu erhalten. Das verhältnismäßig hohe Maximum der CaSi-Schmelzkurve macht es möglich, daß dieser Hügel in das Gebiet a-b-g hineinkommt. Tammann[13]) zeigt drei solche Möglichkeiten:

1. Die binäre Verbindung schmilzt in Zweistoff- und Dreistoff-Mischungen ohne Zersetzung, d. h. ohne Abscheidung einer anderen Kristallart;
2. es tritt dieser Zerfall sowohl in Zweistoff- als auch in Dreistoff-Mischungen beim Schmelzen und
3. tritt der Zerfall nicht in Zweistoff-, wohl aber in Dreistoff-Mischungen in einem gewissen Konzentrationsgebiet ein.

Es ist leicht denkbar, daß die Kristalle CaSi sich auch in das Gebiet a-b-g über die Linie b hinüberstrecken, und daß hier primär ausgeschiedenes CaSi erst bei einer niedrigeren Temperatur sich mit Si unter Bildung von $CaSi_2$ umsetzt. Bis zum Punkt 18 wurde keine solche Erscheinung gefunden.

Dreieck a-b-g nochmals unterteilt werden, und zwar in die drei Teildreiecke $CaSi_2$ — $Al_xCa_ySi_z$ — $CaAl_3$, $CaAl_3$ — $Al_xCa_ySi_z$ — Al und Al — $Al_xCa_ySi_z$ — $CaSi_2$, und jedes Teildreieck müßte als ein besonderes Dreistoffsystem studiert werden. Da jedoch in keinem der untersuchten Schliffe irgend eine unbekannte Kristallart, die auf eine derartige ternäre Verbindung hindeuten könnte, gefunden wurde, ist das Auftreten einer solchen Verbindung auch unwahrscheinlich.

Zusammenfassung.

1. Die Verbindungen CaSi und Ca_2Si lassen sich nicht mit Aluminium zusammenschmelzen, sondern werden unter Bildung von $CaAl_3$ und $CaSi_2$ zersetzt.

2. Gibt man Kalzium und Silizium zu Aluminium im Verhältnis der Verbindung $CaSi_2$, so erhält man nur eine einzige Kristallart, nämlich $CaSi_2$, außerdem Aluminium.

3. Die Legierungen von Aluminium mit $CaSi_2$ bilden eine eutektische Reihe mit einer eutektischen Temperatur von ungefähr 637 ° C und einer eutektischen Zusammensetzung bei ungefähr 4,6% $CaSi_2$.

Abb. 13. Typische Unterkühlung. Probe C_1. Mit NaOH geätzt. 66× vergr. (100×).

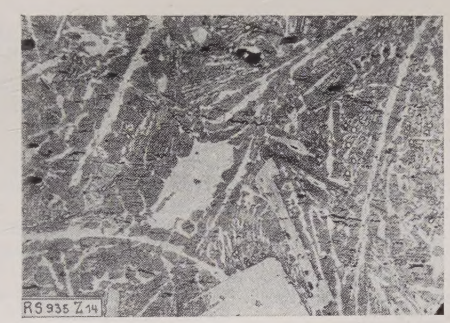


Abb. 14. Probe C_1—1. Sekundäre Ausscheidung des Aluminiums nach $CaAl_3$. Mit NaOH geätzt. 66 × vergr. (100 ×).

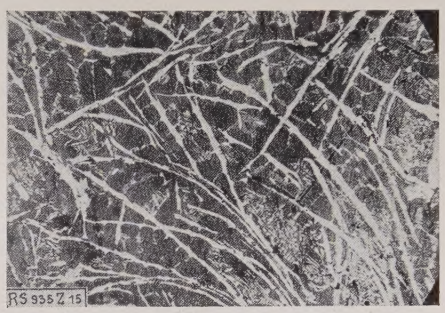


Abb. 15. Probe E_1. Sekunnäre Ausscheidung des Aluminiums nach $CaAl_4$. Mit NaOH geätzt. 66 × vergr. (100 ×).

Das Aluminium zeigt typische Unterkühlungserscheinungen in einer Anzahl von Fällen. $CaSi_2$-Kristalliten erscheinen oft im Gefüge als primäre Ausscheidung aus der Schmelze; sekundär treten Dendriten von Aluminium auf, und schließlich ein wenig des wahren Eutektikums. Abb. 13 zeigt eine typische Unterkühlungserscheinung dieser Art. Auch $CaAl_3$ hat eine viel größere Kristallisationsgeschwindigkeit als Aluminium. Abb. 14 und 15 zeigen derartige Fälle. Das sekundäre Auftreten des Aluminiums wirkt sehr verwirrend. Die nähere Untersuchung beider Lichtbilder zeigt, daß die $CaAl_3$-Nadeln alle zackige Ränder haben, als Folge der folgenden Ausscheidung der Aluminium-Dendriten, was mit dem Diagramm übereinstimmt.

Über etwaige weitere chemische Reaktionen der Elemente Al, Ca und Si, z. B. unter Bildung einer ternären intermetallischen Verbindung $Al_xCa_ySi_z$ ist heutzutage noch sehr wenig bekannt. Die Verbindung Al_6CuMg_4 ist von R. Vogel[14]) festgestellt worden, desgleichen wurde eine Dreistoffverbindung von Bingham und Haughton[15]) im System Al-Cu-Ni vermutet. Es ist zweifelhaft, ob eine Verbindung des Typus $Al_xCa_ySi_z$ besteht. Bei Auftreten einer solchen Verbindung würde das

[13]) Lehrbuch der Metallographie (1923), 418.
[14]) Z. f. anorg. Chem., Bd. 107 (1919), S. 265.
[15]) Metal Industry, London, Bd. 22 (1923), S. 337.

4. Gibt man zu den Legierungen der Reihe Al-$CaSi_2$ Zusätze von Kalzium, so tritt das Kalzium in Form einer Verbindung mit dem Aluminium von der Formel $CaAl_3$ auf.

5. Die Schmelzpunkte der Zweistoff-Eutektika Al-Si und Al-Ca werden durch Zusatz von Kalzium bzw. Silizium fast gar nicht erniedrigt. Die entsprechenden Dreistoff-Eutektika liegen unmittelbar in der Nähe der binären Eutektika.

6. Eine Mischungslücke im flüssigen Zustand wurde in keinem Fall beobachtet.

7. Das $CaSi_2$ zeigte kein verschiedenes Verhalten der verschiedenen Flächen gegen Salzsäure, wohl aber ein selbstentzündliches Gas und eine Gelbfärbung.

8. Die Gleichgewichtsflächen, -linien und -punkte der vier festen Phasen mit ihren Schmelzen wurden festgestellt und die entsprechenden Kleingefügebilder aufgenommen.

9. Die Unterkühlung des Aluminiums in Gegenwart von $CaSi_2$ und $CaAl_3$ wurde untersucht.

10. Alle in dieser Untersuchung hergestellten Legierungen waren an der Luft beständig. Die Legierungen von höherem Kalziumgehalt waren spröde.

Meinen besten Dank sage ich für freundliche Unterstützung und wertvolle Hinweise Hrn. Prof. Guertler, Technische Hochschule Berlin, und Prof. Bodenstein, Universität Berlin. [RS 935]

Eingegangen am 30. Juli 1926.

Rundschau.

Kupferoxydul im Kupfer.

Kupfer und Kupferoxydul haben zwar gleiche Kristallformen, sind aber trotzdem im festen Zustande fast völlig unlöslich ineinander und bilden nach Heyn[1]) ein bei 3,5% Cu_2O liegendes Eutektikum. Über Struktur und Verhalten dieses Eutektikums im Guß- und Walzkupfer, sowie über den Einfluß des Glühens teilt O. Siebe[2]) einige Beobachtungen aus der Praxis der Kupferverarbeitung mit.

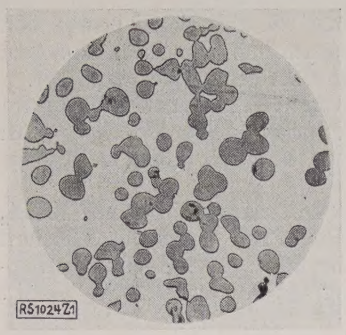


Abb. 1. Versuchschmelze mit übereutektischem Cu_2O-Gehalt. 3 × umgeschmolzen. 80 × vergr. (im Original 100 ×).

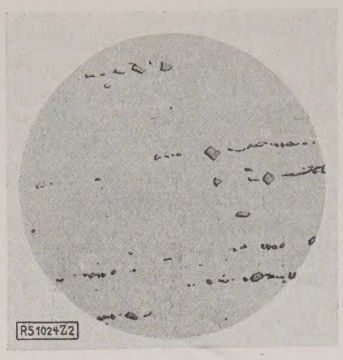


Abb. 2. Cu_2O-Zeilen im kaltgewalzten Kupferblech. 160 × vergr. (200 ×).

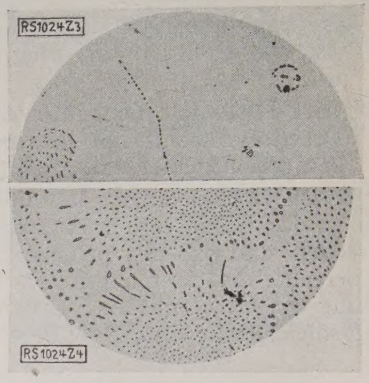


Abb. 3. Verbranntes Kupfer. Beginn der Einlagerung des Sauerstoffes. 60 × vergr. (75 ×).

Abb. 4. Verbranntes Kupfer. Cu_2O-Einschlüsse am Rande des Kornes. 60 × vergr. (75 ×).

Gußkupfer.

Zwischen den Kupferkristallen ist in normaler Weise das Eutektikum bänderartig ausgebreitet; die Größe der Einschlüsse ist der Abkühlungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional; durch wiederholtes langsames Schmelzen und Erstarren in neutraler Atmosphäre kann man bei Schmelzen mit übereutektischen Cu_2O-Gehalten sogar sehr grobe, tropfenartige Zusammenballungen erhalten (vergl. Abb. 1).

Walzkupfer.

Beim Walzen erleiden die Cu_2O-Körner eine ovale Streckung und erscheinen zeilenförmig angeordnet; diese Veränderungen durch das Walzen bleiben auch nach normaler Glühung erhalten. Aus der Form der Cu_2O-Einschlüsse läßt sich überdies erkennen, ob das Kupfer warm oder kalt bearbeitet wurde; denn ein Ausschmieden unterhalb 600° C ergibt mit abnehmender Temperatur mehr und mehr kantige Einschlüsse (vergl. Abb. 2), während bei über 600° C steigender Temperatur die Bearbeitung den Einschlüssen ovale Streckung verleiht.

Wirkung des Ausglühens.

Glüht man Guß- oder Walzkupfer in neutraler Atmosphäre ½ st lang bei 1000° C, so wachsen beim Gußkupfer die Einschlüsse stark zu größeren Kristallen, beim Walzkupfer runden sich dagegen die vorher kantigen oder ovalen Einschlüsse (Rekristallisation). Die Cu_2O-Einschlüsse befinden sich nur beim Kupferguß zwischen den Kristallgrenzen des Kupfers, während sie nach dem Ausglühen häufig mitten in dem neugebildeten Kupferkorn gelagert sind und bei der Strukturneubildung als Keime wirken; daher entsteht bei der Rekristallisation ein um so kleineres Korn, je größer der Cu_2O-Gehalt ist. Glüht man Walzkupfer an der Luft oberhalb 1000°, so nimmt es langsam Sauerstoff auf und nimmt wieder die Gußstruktur an; durch sehr langes Glühen kann man auf diese Weise das ganze Kupferstück in das Cu-Cu_2O-Eutektikum umwandeln (vergl. Abb. 3 und 4). [RS 1024]

P. Aßmann.

[1]) Mitt. Mat.-Prüf.-Amt Bd. 18 (1900) S. 315.
[2]) Z. f. anorg. Chem. Bd. 154 (1926) S. 126.

Berliner Bezirksverein des VDI.

Am 1. Dezember 1926, abends 7,30 Uhr, findet im Saal EB 301 der TechnischenHochschule vor dem Berliner Bezirksverein des VDI ein Vortrag von Herrn Dr.-Ing. K. L. Meißner (Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt, Adlershof) über „Aluminium und seine Legierungen" statt. [RS 1065a]

Verein deutscher Eisenhüttenleute.

Der Verein deutscher Eisenhüttenleute hält seine diesjährige Hauptversammlung am 27. und 28. November in Düsseldorf ab. [RS 1065]

Wirtschaftliche Umschau.

Der Preissturz des Silbers.

Im Augustheft dieser Zeitschrift wurde die Gestaltung des Silberpreises in den ersten Monaten des Jahres 1926 einer eingehenderen Betrachtung unterzogen[1]). Inzwischen ist auf dem Silbermarkt erneut eine Preisänderung eingetreten, die einer kurzen Erwähnung wert ist. Da die Haltung des Silbermarktes schon in der ersten Hälfte des Jahres 1926 sehr schwach war, nimmt es nicht wunder, wenn die Veröffentlichung des indischen Währungsgesetzes den Londoner Silberpreis von 29½ d/Unze Anfang August auf 28¼ d Mitte September zurückgehen ließ. Damit bestätigte sich die vor Monaten vertretene Auffassung, daß es verfehlt wäre, von Indien aus mit einer Stützung des Silbermarktes zu rechnen. Die durch die indische Währungsreform hervorgerufene rückläufige Bewegung ist durchaus verständlich, wenn man sich klar macht, daß Indien bisher jährlich mehr als 40% der Weltsilbererzeugung, im letzten Jahre sogar beinahe 50%, aufnahm, daß dem Bericht des Währungsausschusses zufolge zwar der Verkauf der indischen Notenreserven an Silber, die ungefähr einer Jahreswelterzeugung gleichkommen, auf einen Zeitraum von 10 Jahren erstreckt werden soll, anderseits aber im Zusammenhang mit der Währungsumstellung angestrebt wird, die Anhäufung von Silber in privaten Händen — nach einer Schätzung befinden sich heute ungefähr 35% des gesamten Silberbestandes der Welt in Indien — ein Ende zu bereiten, denn dadurch würde von Indien aus ein Angebot hervorgerufen, das die auf den Markt kommenden Mengen jährlich um 10% erhöhte. Diese wenig verlockenden Aussichten waren es, die zu einer erheblichen Baissespekulation führten, insbesondere nahmen die indischen Basare umfangreiche Leerverkäufe vor, die nach einer Schätzung vom September sich auf 6 Mill. Unzen[2]) belaufen haben sollen.

Wie unsicher die Lage auf dem Silbermarkt ist, geht vor allem daraus hervor, daß selbst die Verschiebung der Beratung des indischen Währungsgesetzes auf Januar 1927 nur eine vorübergehende Besserung herbeizuführen vermochte. Dies ist in der Hauptsache dem Umstande zuzuschreiben, daß China zum ersten Male seit langer Zeit Silber nach London zum Verkauf gesandt hat, und zwar im Betrage von 900 000 £. Die durch die politische Unsicherheit, die Spekulation in japanischer Valuta und die eigene Valutaverschlechterung verursachten Verkäufe Chinas, denen letztlich auch reine Baissespekulationsabsichten zugrunde lagen, gaben schließlich auch den Anlaß, daß der Silberpreis, nachdem er, wie gesagt, Anfang Oktober leichte Ansätze einer Besserung gezeigt hatte, einige Tage später erneut stark zurückgegangen ist, am 15. Oktober in London bis auf 25⅛ d, also bereits unter den Niedrigstkurs von 1916 und dem letzten Vorkriegsjahr.

[1]) Z. f. Metallk. Bd. 18 (1926) S. 266.
[2]) 1 oz troy (Troy-Unze) = 31,1 g.

Lebenslauf

Ich bin 1897 zu Lansdale, Pennsylvania, U. S. A. geboren und bin Amerikanischer Staatsbürger. Nach vierjährigem Studium erwarb ich 1919 an der Lehigh Universität Bethlehem, Pennsylvania, den Grad als "Chemical Engineer". Ich bin 2 Jahre als Metallurgist bei der United States Naval Engineering Experiment Station, Annapolis, Maryland, tätig gewesen, wo ich selbständig Forschungen leitete. Später war ich während 3 Jahre Leiter der Forschungsabteilung der Rail Welding and Bonding Company, Cleveland, Ohio, U. S. A.

GILBERT E. DOAN